

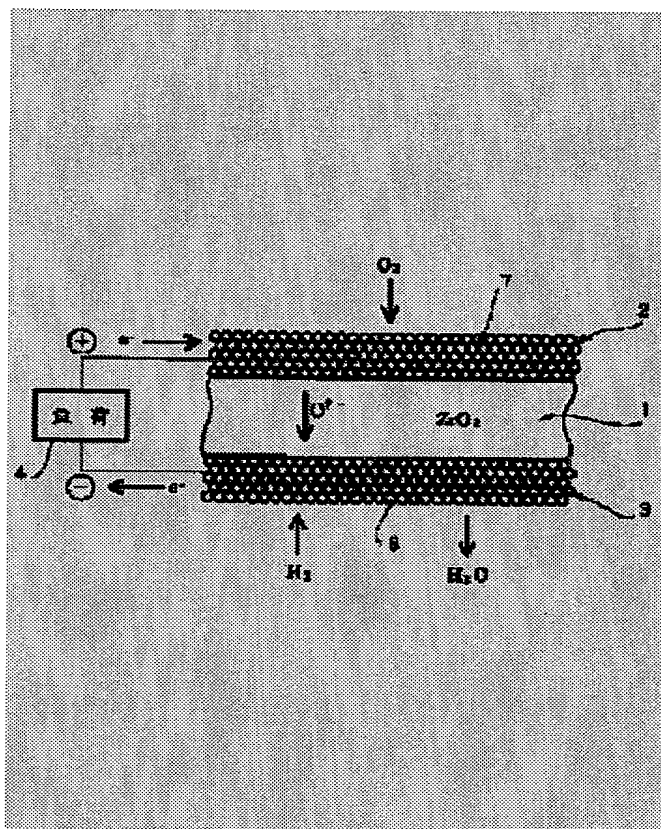
MANUFACTURE OF SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL

Patent number: JP5266903
 Publication date: 1993-10-15
 Inventor: SAKAMOTO OSAMU
 Applicant: ISUZU MOTORS LTD
 Classification:
 - International: H01M8/02; H01M4/86; H01M8/12
 - european:
 Application number: JP19920062135 19920318
 Priority number(s):

Abstract of JP5266903

PURPOSE: To manufacture a solid electrolytic fuel cell, the manufacturing process of which is simple, and of which the electrode characteristic is improved.

CONSTITUTION: An air electrode 2 is formed on one surface of a sheet-shaped solid electrolyte, while a fuel electrode 3 is formed on the other surface, and an external circuit is connected between the both electrodes, in manufacture of a solid electrolytic fuel cell, in which a perovskite oxide powder layer such as LaMnO_2 powder, and LaCoO_3 is deposited on the side of the air electrode 2 of the solid electrolyte. A powder layer consisting of capsule powder which is capsuled by adhering a child particle consisting of Ni powder or ZrO_2 around a mother particle which is Ni powder, is deposited on the side of a fuel electrode 3 of the solid electrolyte, and they are integrated with each other by a plasma sintering method, a hot press method, or by a diffused junction method.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-266903

(43)公開日 平成5年(1993)10月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M	8/02	E	9062-4K	
	4/86	T		
	8/12	9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-62135

(22)出願日 平成4年(1992)3月18日

(71)出願人 000000170

いすゞ自動車株式会社

東京都品川区南大井6丁目26番1号

(72)発明者 坂本 修

神奈川県藤沢市土棚8番地 株式会社い

すゞ中央研究所内

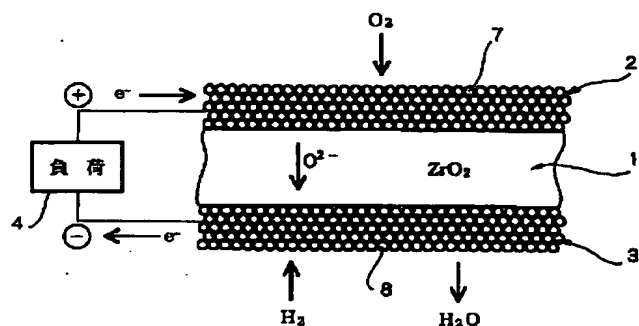
(74)代理人 弁理士 絹谷 信雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は製造工程が簡単でかつ、電極特性を向上させた固体電解質型燃料電池の製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明はシート状の固体電解質の片面に空気極を形成すると共に、他の面に燃料極を形成し、これら両電極間に外部回路を接続した固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記固体電解質の空気極側に LaMnO_2 粉、 LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物粉体層を積層し、他方、上記固体電解質の燃料極側に、 Ni 粉を母粒子とする母粒子の周囲に Ni 粉あるいは ZrO_2 からなる子粒子を付着させてカプセル化したカプセル粉体よりなる粉体層を積層し、これらをプラズマ焼結方法又はホットプレス方法あるいは拡散接合方法によって一体化したことを特徴としている。



- 1... 固体電解質
- 2... 空気極 (陽極)
- 3... 燃料極 (陰極)
- 4... 外部回路
- 5... 母粒子
- 6... 子粒子
- 7... カプセル粉体
- 8... 酸化物粉体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シート状の固体電解質の片面に空気極を形成すると共に、他の面に燃料極を形成し、これら両電極間に外部回路を接続した固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記固体電解質の空気極側に LaMnO_2 粉、 LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物粉体層を積層し、他方、上記固体電解質の燃料極側に、 Ni 粉を母粒子とする母粒子の周囲に Ni 粉あるいは ZrO_2 からなる子粒子を付着させてカプセル化したカプセル粉体よりなる粉体層を積層し、これらをプラズマ焼結方法又はホットプレス方法あるいは拡散接合方法によって一体化したことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は化石燃料の化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する固体電解質型燃料電池の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池による発電は、従来の火力発電や原子力発電と異なり、化石燃料の化学エネルギーを電気化学反応により直接電気エネルギーに変換するものであり、発電効率が高いとか設備規模の制約もない等の利点を有している。このため、第一世代のリン酸水溶液型燃料電池に始まり、第二世代の熔融アルカリ炭酸塩型燃料電池、さらには第三世代の固体電解質型燃料電池へと、より効率的より経済的な燃料電池の開発が継続されている。

【0003】 特に、この固体電解質型燃料電池は、第二世代の熔融アルカリ炭酸塩型燃料電池と比較した場合、①固体であるため、周辺材料の腐蝕、電解質自体の分解、蒸発、逸散等が起らない。②陽極へフィードするガスは CO_2 ではなく、空気でよい。③作動温度が高い（ $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ ）ため、燃料としての天然ガスや石炭ガスを前処理（改質）することなく使用できる。④高温のため、電極反応が容易に進み、高価な白金系触媒が不要となる。⑤高温排熱をコージェネレーションシステム又は燃料予備加熱等に利用することができる、等の優れた長所を有していることから、今後、極めて実用的で有望な燃料電池といえる。

【0004】 また、この固体電解質型燃料電池は用いる電解質のタイプによって酸化物イオン伝導体型と、水素イオン伝導体型の2種類に分けることができる。これらの作動原理を簡単に説明すると、図7に示すように、先ず、酸化物イオン伝導体型（a）においては、空気極（陽極）側で、空気中の O_2 が空気極で電子を受け取って酸素イオン（ O^{2-} ）となり、この酸素イオンがシート状固体電解質中を燃料極（陰極）側に移動し、電子を放出して燃料極側の燃料ガス（ H_2 ）と反応して水蒸気となって出てくることになる。

【0005】

陽極側 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$

陰極側 $\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$

トータル $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

また、水素イオン伝導体型（b）においては、酸化物イオン伝導体型（a）とは反対に燃料極側の燃料（ H_2 ）が電子を放出しイオン化してシート状固体電解質中を空気極（陽極）側に移動し、電子を受け取り、空気中の O_2 と反応して水蒸気となって出てくることになる。

【0006】

陽極側 $2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

陰極側 $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

トータル $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

尚、水素イオン伝導体型の場合では、燃料ガス（ H_2 ）が生成する水蒸気によって希釈されることがないため、酸化物イオン伝導体型のように希釈された燃料ガス（ H_2 ）を再精して還流させる必要がないといった利点を有しているが、現在、開発されている固体電解質型燃料電池の殆どは酸化物イオン伝導体型である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、このような反応は、電解質と電極の境界面で起こるので、これら電極は水素等のガス及び空気がこの境界面に到達できるようにかつ反応により生成した水蒸気もしくは水を速やかに排出できるように多孔質で、しかも、発生した電気を効率良く回収するために導電性が良好であることが必須条件である。さらに、電解質はその厚さが薄くなればなるほど固体電解質内での酸素イオンあるいは水素イオンの移動がスムーズになり電圧損失（オーム損）が小さくなるため、固体電解質はできるだけ薄膜とする必要がある。そのため、従来の固体電解質型燃料電池の製造方法としては上記多孔質電極に電解質をCVD方法を用いて成膜する方法や、電極に電解質を成膜した後、電極を多孔質化して製造する方法が用いられていた。

【0008】 しかしながら、このような製造方法は、製造工程が煩雑な上に、電極と固体電解質との接合に難があり、耐久性及び信頼性の点で劣るといった欠点があった。

【0009】 そこで、本発明は上記の問題点を有効に解決するために案出されたものであり、その目的は製造工程が簡単でかつ、電極特性を向上させた固体電解質型燃料電池の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、シート状の固体電解質の片面に空気極を形成すると共に、他の面に燃料極を形成し、これら両電極間に外部回路を接続した固体電解質型燃料電池の製造方法において、上記固体電解質の空気極側に LaMnO_2 粉、 LaCoO_3 などのペロブスカイト型酸化物粉体層を積層し、他方、上記固体電解質の燃料極側に、 Ni 粉

を母粒子とする母粒子の周囲にNi粉あるいは ZrO_2 からなる子粒子を付着させてカプセル化したカプセル粉体よりなる粉体層を積層し、これらをプラズマ焼結方法又はホットプレス方法あるいは拡散接合方法によって一体化したものである。

【0011】

【作用】本発明は以上のように、シート状の固体電解質の片面にペロブスカイト型酸化物粉体層を積層すると共に、他面に、カプセル粉体よりなる粉体層を積層し、これらをプラズマ焼結方法又はホットプレス方法あるいは拡散接合方法によって一体化したものであるため、固体電解質と、ペロブスカイト型酸化物からなる空気極及びカプセル粉体からなる燃料極との結合は容易で、かつ強固なものとなる上に、その製造工程も簡単なものとなる。また、特に、燃料極においてはカプセル粉体を用いたことにより電極中にNiと ZrO_2 が均一に分散するため、その電極特性も向上する。

【0012】

【実施例】以下、本発明の好適一実施例を添付図面に基づいて詳述する。

【0013】図1は本発明に係る酸化物イオン伝導体燃料電池の一実施例を示したものである。図中1はシート状の固体電解質であり、2は陽極となる空気極、3は陰極となる燃料極を示したものであり、また、空気極2と燃料極3間には外部回路4が接続されている。

【0014】この固体電解質1は化学的安定性の高いジルコニア(ZrO_2)に、酸化カルシウム(CaO)又は酸化イットリウム(Y_2O_3)を10~15wt%添加してなるものであり、その厚さは約100 μm 程度に形成されている。なお、この固体電解質1の材質としてはこれらの他に必要に応じて高イオン伝導性に富んだセリアや、低電子特性に富んだ酸化ビスマス、強度が高いトリア等を用いても良い。

【0015】空気極2は大きさが数~数十 μm 程度の $LaMnO_2$ 粉、 $LaCoO_3$ 粉などの、化学的安定性、イオン導電性、電子伝導性等に優れたペロブスカイト型酸化物粉体8を積層してなっており、その厚さは100~200 μm 程度に形成されている。また、燃料極3は図2に示すように、大きさが数~数十 μm 程度のNi粉からなる母粒子5の周囲に、大きさが数 μm 程度のNi粉6aあるいは ZrO_2 粉6bからなる子粒子6を静電付着法、機械的衝撃法等によって形成されたカプセル粉体7を積層してなっており、その厚さは空気極2と略同様な100~200 μm 程度に形成されている。

【0016】次に、本発明の製造方法を説明すると、先ず、上記固体電解質1の燃料極3側に $LaMnO_2$ 粉、 $LaCoO_3$ などのペロブスカイト型酸化物粉体8の粉体層を積層すると共に、上記固体電解質1の空気極2側に、Ni粉からなる母粒子5の周囲にNi粉あるいは ZrO_2 からなる子粒子6を付着させてカプセル化したカ

プセル粉体7の粉体層を積層して、これら燃料極3、空気極2間に外部回路4を接続した後、これら燃料極3、空気極2、固体電解質1を上下から圧着しつつプラズマ焼結又はホットプレスあるいは拡散接合方法によって一体化することになる。

【0017】次に本発明方法によって製造された酸素イオン伝導型燃料電池の作用を説明する。図1に示すように、空気極2側に流された酸素 O_2 は、空気極2で電子を受け取ってイオン化し、固体電解質1中を燃料極3側に移動する。次に、この酸素イオン O^{2-} は、燃料極3の境界面で電子を放出しつつ、燃料極3側を流れている水素 H_2 と反応して水蒸気 H_2O となって燃料極3側の外に出ていくことになる。そして、この電子の受け渡しによって外部回路4に所定の電気が流れることになる。

【0018】このように本発明に係る酸化物イオン伝導体燃料電池の製造方法は、粉体とシートを用いる乾式で簡便な方法であるため、従来のように、多孔質電極に電解質をCVD成膜する方法や、電極に電解質を成膜した後、電極を多孔質化するという方法に比較して、その製造工程が簡略化されることになり、また、固体電解質1への各電極間2、3の結合の強固なものとなって容易に離反したりするといったことがなくなる。さらには、燃料極3をカプセル粉体によって成形したことにより、その表面積が大きくなる上に、Niと ZrO_2 が電極中にミクロに均一分散されることになり、また、固体電解質1と電極との接点が緻密になって、イオン及び電子の流れがスムーズとなり、燃料極としての特性が大巾に向上する。

【0019】また、本発明の他の実施例として、図3に示すように、燃料極3のみならず、空気極2も $LaMnO_3$ からなる母粒子9の周囲に、やはり $LaMnO_3$ からなる子粒子10を付着させたカプセル粉体11によって成形すれば、その比表面積も増大することにより、酸素との接触面積も増大して、電極としての特性が向上することになる。さらに、図4に示すように、Niと ZrO_2 の割合を徐々に変化した複数のカプセル粉体を12a、12b、12cを製造し、これらを図5に示すように、固体電解質1側から積層させたA層、B層、C層の3つの層からなる燃料極3を製造すれば、A層で固体電解質1との接合強度が向上し、B層、C層で耐還元性を得るといった、一つの電極で複数の機能を持たせることも可能となる。尚、図6に示すように、燃料極3を明白な層構造とせず12a、12b、12cの濃度分布を任意に連続的に傾斜させ同様の機能を持たせることも可能である。

【0020】

【発明の効果】以上要するに本発明によれば、固体電解質と、ペロブスカイト型酸化物からなる空気極及びカプセル粉体からなる燃料極との結合は強固なものとなる上に、その製造工程の簡単なものとなり、また、燃料極に

おいてはNiとZrO₂が均一に分散することになり、その電極特性も向上する等といった優れた効果を発揮する。又、カプセル粉体によりNi及びZrO₂の濃度分布を任意に傾斜化することにより電解質層と燃料極層との結合性及び燃料極の耐還元性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例を示す概略図である。

【図2】本発明に適用するカプセル粉体の一実施例を示す概略図である。

【図3】本発明の他の実施例に適用するカプセル粉体の一実施例を示す概略図である。

【図4】本発明の他の実施例に適用するカプセル粉体の一実施例を示す概略図である。

【図5】本発明の他の実施例を示す概略図である。

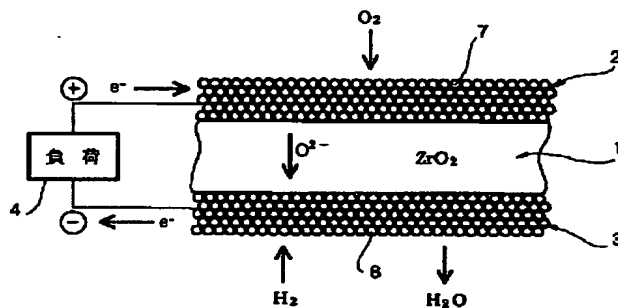
【図6】複数のカプセル粉体の濃度分布を示すグラフ図である。

【図7】(a)は酸化物イオン伝導体型燃料電池の作用を示す概略図であり、(b)は水素イオン伝導体型燃料電池の作用を示す概略図である。

【符号の説明】

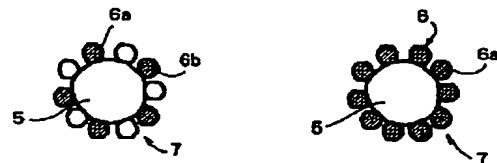
- 1 固体電解質
- 2 空気極 (陽極)
- 3 燃料極 (陰極)
- 4 外部回路
- 5 母粒子
- 6 子粒子
- 7 カプセル粉体
- 8 酸化物粉体

【図1】

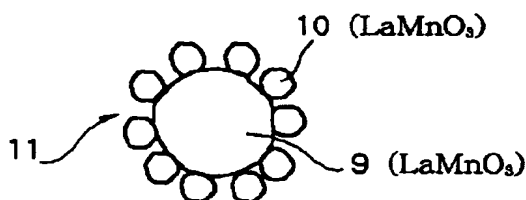


- | | |
|---------------|-------------|
| 1... 固体電解質 | 5... 母粒子 |
| 2... 空気極 (陽極) | 6... 子粒子 |
| 3... 燃料極 (陰極) | 7... カプセル粉体 |
| 4... 外部回路 | 8... 酸化物粉体 |

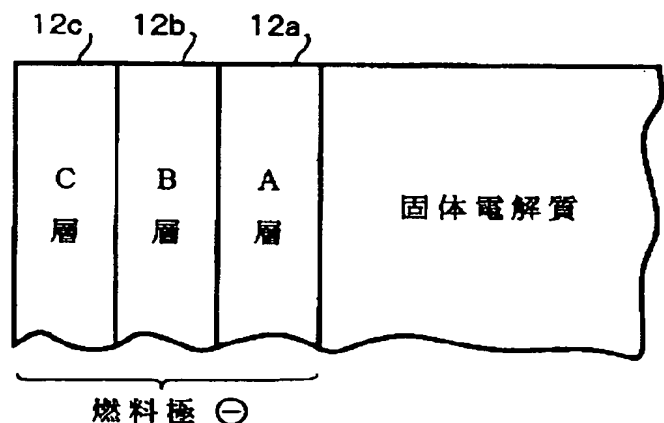
【図2】



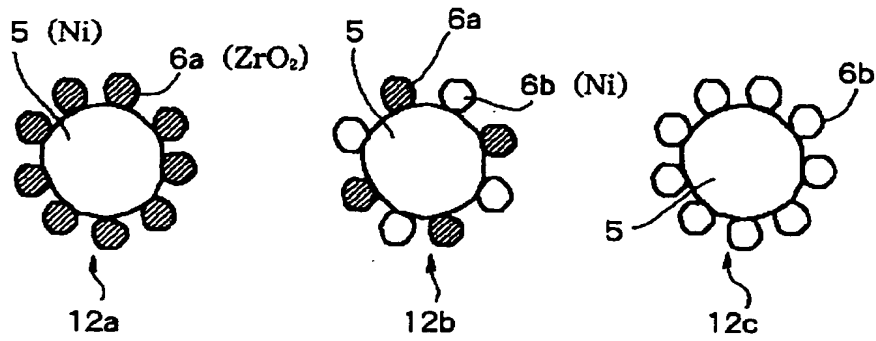
【図3】



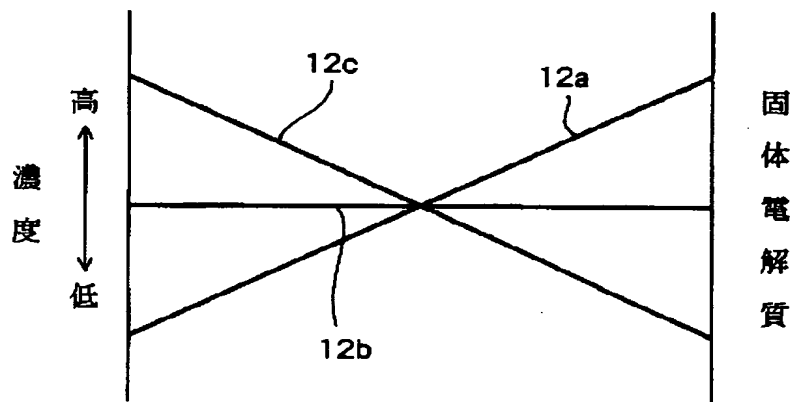
【図5】



【図4】



【図6】



【図7】

